

POLYAMIDE MONOFILAMENT

Publication number: JP9078351 (A)

Publication date: 1997-03-25

Inventor(s): FUJIMOTO TAKATOSHI; YAMASHITA ATSUSHI; SUGIMOTO KOJI; TSUMIYAMA TATSUO +

Applicant(s): UBE INDUSTRIES +

Classification:

- **international:** C08G69/14; C08G69/26; D01F6/60; D01F6/80; D01F6/90; C08G69/00; D01F6/60; D01F6/78; D01F6/88; (IPC1-7): D01F6/90; C08G69/14; C08G69/26; D01F6/60

- **European:**

Application number: JP19950228843 19950906

Priority number(s): JP19950228843 19950906

Also published as:

 JP3407495 (B2)

Abstract of **JP 9078351 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polyamide monofilament excellent in transparency, flexibility and strength, having half crystallization time within the specific range by using a specific terpolyamide.

SOLUTION: A terpolyamide comprising 50-96wt.% of ϵ -caprolactam, 2-58wt.% of equimolecular salt of hexamethylenediamine and adipic acid, 2-25wt.% of aminododecanoic acid or ω -laurolactum, of total 100wt.%, is produced. This terpolymer is melt-spun and drawn to give the objective polyamide monofilament of half crystallization time within 100-200sec. at 160 deg.C or within 500-800sec. at 170 deg.C.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(6) JP 2004-560448

In the matter of
Japanese Patent Application No. 2004-560448
Based on PCT/EP03/14364
Copolyamides
Applicant: EMS-CHEMIE AG
Your ref.: 059P 0577
Our ref. : Pfenning-40 PCT

An English Translation of
Claim 1 of Reference 6

Publication number: 09-078351
Date of publication: 25.03.1997
Application number: 07-228843
Date of filing: 06.09.1995
Applicant: UBE INDUSTRIES LTD.
Title of the invention: POLYAMIDE MONOFILAMENT

Claim 1:

A polyamide monofilament consisting of a terpolyamide obtained by (a) 50-96 wt.% of ϵ -caprolactam, (b) 2-25 wt.% of equimolecular salt of hexamethylenediamine and adipic acid, and (c) 2-25 wt.% of aminododecanoic acid or ω -laurolactam, the total amount of which is 100 wt.%.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-78351

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| D 0 1 F 6/90 | 3 1 1 | | D 0 1 F 6/90 | 3 1 1 A |
| C 0 8 G 69/14 | N R P | | C 0 8 G 69/14 | N R P |
| 69/26 | N S E | | 69/26 | N S E |
| D 0 1 F 6/60 | 3 5 1 | | D 0 1 F 6/60 | 3 5 1 B |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-228843 | (71)出願人 | 000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)9月6日 | (72)発明者 | 藤本 隆俊 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 |
| | | (72)発明者 | 山下 敏志 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 |
| | | (72)発明者 | 杉本 孝治 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 ポリアミドモノフィラメント

(57)【要約】

【目的】 透明性、柔軟性および結節強度の優れたポリ

アミドモノフィラメントに関する。

【構成】 ナイロン6、66、12からなる共重合体であるポリアミドモノフィラメントに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ε-カプロラクタムが50～96重量%、(b) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩が2～25重量%、および(c) アミノドデカン酸またはε-ラウロラクタム2～25重量%からなる三元共重合ポリアミド(総量が100重量%)であるポリアミドモノフィラメント。

【請求項2】半結晶化時間が160℃の温度条件下で100～200secの範囲で、170℃の温度条件下で500～800secの範囲にある請求項第1項記載のポリアミドモノフィラメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明はポリアミドモノフィラメントに関するものである。詳しくは、透明性、柔軟性および強度が優れたポリアミドモノフィラメントに関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリアミドモノフィラメントはテグス、魚網、ガットなどに多用されている。テグス、魚網用途は強度が重要な要求特性の一つであるが、これと同様に透明性、柔軟性も重要な要求特性に一つである。このため通常のポリカブランジド(ナイロン6)以外にもカプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウム塩とを共重合したポリアミド(ナイロン6/66)またはナイロン6とナイロン6/66のブレンド物からなるポリアミドモノフィラメントが使用されるようになってきた。

【0003】また、特開昭63-235524号公報にはカプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウム塩とテレフタル酸ヘキサメチレンジアンモニウム塩を共重合させた透明性と柔軟性に優れたモノフィラメントが開示している。さらに特公平3-14923号公報にはナイロン6/66とイソフタル酸とテレフタル酸を含む半芳香族ナイロンとのブレンド物からなる透明性の優れたモノフィラメントが開示されている。

【0004】しかし、上記の従来技術でも、マグロ用幹糸のような直径1mm以上の太物モノフィラメントでは透明性、柔軟性、強度面(特に結節強度)が充分とはいえない改良が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、透明性、柔軟性および強度の優れたポリアミドモノフィラメントを得るべく、鋭意検討した結果、特定のポリアミドを原料として製造するとにより、透明性、柔軟性、結節強度の改良されたポリアミドモノフィラメントを得ることができることを見いだし、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は諸性質が優れ、特に直径0.5mm以上の太物モノフィラメント用として価値の高いポリアミドモノフィラメントを製造することを目

的とするものであり、その目的は(a) ε-カプロラクタムが50～96重量%、(b) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩が2～25重量%、および(c) アミノドデカン酸またはε-ラウロラクタム2～25重量%からなる三元共重合ポリアミド(総量が100重量%)であるポリアミドモノフィラメントによって達成された。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。3成分共重合ポリアミドのε-カプロラクタムの共重合割合は50～96重量%が好ましい。50重量%を下回ると真円性が低下したり結節強度が低下するため好ましくない。96重量%を超えると透明性、柔軟性が低下するため好ましくない。第2のモノマー成分であるアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの等モル塩の共重合割合は2～25重量%が好ましい。2重量%を下回ると透明性、柔軟性が低下するため好ましくない。25重量%を超えるとモノフィラメントの真円性が低下したり、強度の低下が起るため好ましくない。第3のモノマー成分であるアミノドデカン酸またはε-ラウロラクタムはいずれのモノマーでもよく特に限定されるものではないが、重合条件は変更する必要がある。すなわち、ε-ラウロラクタムを使用する場合は初期重合温度をアミノドデカン酸を使用する場合に比べ高くする必要があり、アミノドデカン酸を使用する法が重合温度をマイルドにできるため、重合されたポリアミドの色調など品質には好ましい。共重合割合は2～25重量%が好ましい。2重量%を下回ると柔軟性、透明性が低下するため好ましくない。25重量%を超えるとモノフィラメントの真円性が低下したり、結節強度などの物性が低下するため好ましくない。

【0008】本発明に使用されるポリアミド共重合体には、製造方法に特に制限はない。当業者周知の方法でバッチ式または連続式により必要に応じて常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。

【0009】本発明の共重合ポリアミドの好ましい分子量は、JIS-K-6810に準拠して測定された相対粘度で2.0～6.0であり、より好ましくは3.0～5.0のものを使用するのがよい。相対粘度が2.0以下であると得られるモノフィラメントの引張特性である伸びが低くなるという問題がある。6.0以上であると溶融粘度が高いため成形性が悪くなるという問題がおこるため好ましくない。

【0010】上記ポリアミドからモノフィラメントへの製造は通常の方法で行うことができる。例えばポリアミドペレットを押出機等によって溶融して紡糸ノズルから押し出し、水、トリクレンなどの冷媒浴中で冷却することにより未延伸糸を製造する。この場合紡糸ノズルのフィラメント出口から冷媒液面までの距離は10～300mm程度保つのが好ましい。

【0011】上記のようにして得た未延伸糸を2段延伸

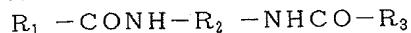
し、熱処理を行う。なお本発明において以下の延伸条件を探るのが好ましい。第1段目の延伸は、水蒸気中または熱水中で3~4.5倍延伸する。水蒸気中で延伸する場合95~120°Cの温度が好ましい。温度が高すぎる場合、あるいは延伸倍率が大きすぎる場合には、得られるモノフィラメントの結節強度が低くなり、透明性が悪くなる。また温度が低すぎる場合、あるいは延伸倍率が小さすぎる場合には得られるモノフィラメントの直線強度が低くなる。

【0012】また、熱水中で延伸する場合50~95°Cが好ましい。温度が高すぎる場合、あるいは延伸倍率が大きすぎる場合には、得られるモノフィラメントの結節強度が低くなり、透明性が悪くなる。また温度が低すぎる場合、あるいは延伸倍率が小さすぎる場合には得られるモノフィラメントの直線強度が低くなる。

【0013】第2段目の延伸は180~300°Cの気体雰囲気中で1.1~2.5倍延伸する。気体としては空気、窒素などの不活性ガスなどが挙げられるが、通常空気で充分である。好ましい温度は180~300°C程度、好ましい延伸倍率は1.2~2.5倍程度である。この第2段目の延伸においても上記の温度範囲、延伸倍率範囲からはずれた場合第1段目と同様の現象になる。

【0014】かくして延伸したモノフィラメントを160~350°Cの気体雰囲気中で1.1から0.9倍の捲取比で熱処理する。この温度も高すぎると本発明の効果が得られず、逆に高すぎると結節強度が低くなり好ましくない。好ましくは160~320°C程度である。捲取比があまり小さくすると、モノフィラメントのたるみ運動が困難となる。好ましい捲取比は0.94~0.98程度である。上記延伸および熱処理において、総合した延伸倍率が4.0~7.0、好ましくは4.5~6.5程度となることが好ましい。

【0015】本発明によるときは、直線、結節強度いずれも優れているばかりでなく、透明性、柔軟性が優れたポリアミドモノフィラメントを製造することができ、特に直径0.5~2.0mm程度のモノフィラメントにおいて本発明の効果が大きい。なお、モノフィラメントの製造に際して、ポリアミドに滑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、撥水剤、透明剤、染料など公知の添加剤を必要に応じて添加してもよい。特に未延伸糸の冷媒として水を使用する場合には、一般式



(R₁, R₃ は炭素数6以上の有機基、R₂ は炭素数1~8の有機基) で示されるビスアミド化合物、例えばエチレンビスステアロアミド、エチレンビスベンゼン酸アミドなどの添加は透明性の改良の点で好ましい。

【0016】〔実施例〕以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以

下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中に示す直線強度、結節強度および柔軟性を示す弾性率はJISL 1070によって測定した。なお弾性率が小さい程、柔軟性に優れていることを示している。

【0017】透明性はモノフィラメントの場合、評価の方法がないため、目視によって○×△で評価した。なお、○は透明性に非常に優れており、○は透明であり、△は透明ではあるが少し曇りがあり、×は透明性が悪いことを表す。相対粘度(η_r)はJIS-K-6810に準拠して測定した値である。160°Cにおける半結晶化時間は脱偏光法による等温結晶化法によって測定した。

【0018】実施例1

70Lのオートクレーブにε-カプロラクタム17kg、アジピン酸ヘキサメチレンアンモニウム塩の5.0%水溶液を6kg、アミノドデカン酸1kgを仕込み、重合槽内を窒素置換したのち、密閉して180°Cまで昇温し、次いで攪拌しながら重合槽内を17.5kgf/cm²Gに調圧しながら、重合槽内温度を240°Cまで昇温した。重合温度が240°Cに達して2hr後に重合槽内の圧力を約2hrかけて常圧に放圧した。放圧後、窒素気流下で1hr重合した後、2hr減圧重合を行った。窒素を導入して常圧に復圧後、攪拌機を止めて、ストラップとして抜き出しペレット化し、沸水を用いて未反応モノマーを抽出除去して乾燥した。このようにして得られた6/6/12三元共重合体は組成分析を行ったところ、組成比は6/6/12=80/15/5の共重合体であった。相対粘度は3.86であった。この原料にエチレンビスステアロアミドを1000ppm、滑剤としてステアリン酸カルシウムを300ppmブレンドし、次に示す条件でポリアミドモノフィラメントの製造を行った。結果を表1に示す。

【0019】押出機の温度

| | |
|---------|-----------|
| 冷却水の温度 | : 5°C |
| 第1段延伸温度 | : 80°C熱水 |
| 第1段延伸倍率 | : 4.0 |
| 第2段延伸温度 | : 1.5 |
| 熱処理温度 | : 250°C熱風 |
| 熱処理捲取比 | : 0.95 |
| 総合延伸倍率 | : 5.5 |

モノフィラメントの直径 : 2.0mm

【0020】〔実施例2~4〕ε-カプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンアンモニウム塩とアミノドデカン酸の重合比率を表1に示す比率に変更した以外は実施例1と同様の操作によって目的とするモノフィラメントを得た。

【0021】〔比較例1~3〕比較例としてポリカプロアミドなど既存のポリアミドについての結果を併せて表1に示す。尚、ポリカプロアミドについては総合延伸倍率が4.0、4.5までしか延伸できずそれ以上は糸切

れが起こり延伸できなかった。なお、ポリカプロアミドは宇部興産製1022T（相対粘度=2.75）、カプロラクタム／アジピン酸ヘキサメチレンアンモニウム塩=85/15共重合体は宇部興産製5033B、カプロラクタム／アミノドデカン酸=80/20共重合体は宇部興産製7034Bを使用した。

【0022】

【表1】

| 実施例 | ポリアミド成分(重量%) | | | 半結晶化時間 | | 弹性率 M Pa (sec) | モノフライメント 直線強度 (湿時) (g/d) | 直線強度 (湿時) (%) | 直線伸度 (湿時) (%) | 結節強度 (湿時) (g/d) | 結節伸度 (湿時) (%) | 透明性 評価 |
|------|--------------|------------------|------------------|------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------|
| | 6.0 | 6.6 [*] | 1.2 [*] | 直徑 (mm) | 延伸倍率 (倍) | | | | | | | |
| 実施例1 | 8.0 | 1.5 | 5 | 1.30 | 3.50 | 2.0 | 5.5 | 5.44 | 3.4 | 3.04 | 3.1 | ○ |
| 実施例2 | 8.0 | 1.0 | 1.0 | 1.50 | 3.90 | 2.0 | 5.5 | 5.68 | 3.4 | 3.45 | 3.3 | ○ |
| 実施例3 | 8.0 | 5 | 1.5 | 1.40 | 3.60 | 2.0 | 5.5 | 5.82 | 3.5 | 3.61 | 3.4 | ○ |
| 実施例4 | 6.5 | 2.0 | 1.5 | 1.90 | 3.10 | 2.0 | 5.5 | 5.95 | 3.5 | 3.81 | 3.5 | ◎ |
| 比較例1 | 1.00 | — | — | 1.3 | 4.30 | 2.0 | 4.5 | 4.50 | 2.7 | 2.00 | 1.8 | × |
| 比較例2 | 8.5 | 1.5 | — | 4.0 | 3.80 | 2.0 | 5.5 | 5.13 | 2.9 | 2.43 | 2.7 | △ |
| 比較例3 | 8.0 | — | 2.0 | 6.5 | 3.90 | 2.0 | 5.5 | 5.78 | 3.3 | 3.43 | 3.4 | △ |

*1: ε-カプロラクタム
 *2: アジピン酸ヘキサメチレンアンモニウム塩
 *3: アミノドデカン酸

【0023】【発明の効果】以上のように、本発明によると透明性、柔軟性、結節強度といずれも従来のモノフィラメントと比較して優れた性能を有している。

||

フロントページの続き

(72)発明者 積山 龍男
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内